

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-195501

(43)Date of publication of application : 09.07.2003

(51)Int.Cl.

G03F 7/033

C08F222/40

G03F 7/004

G03F 7/022

H01L 21/027

(21)Application number : 2001-394226

(71)Applicant : FUJIFILM ARCH CO LTD

(22)Date of filing : 26.12.2001

(72)Inventor : TAKAGI YOSHIHIRO

(54) POSITIVE PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photosensitive resin composition developable with an alkali aqueous solution, having high sensitivity, easily forming a patterned thin film excellent in various characteristics such as flatness, high resolution, developing property, heat resistance, solvent resistance, adhesion property to a substrate, transparency, insulating property and so on, and moreover, to provide a photosensitive resin composition easily forming a patterned thin film having excellent low dielectric characteristics as well as the above characteristics.

SOLUTION: The positive photosensitive resin composition is characterized by containing at least an alkali-soluble resin comprising a copolymer containing at least N-(4-hydroxyphenyl) maleimide by 50 mol%, a compound having a 1,2- naphthoquinone diazide group and a crosslinking agent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-195501

(P2003-195501A)

(43) 公開日 平成15年7月9日 (2003.7.9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 0 3 F 7/033		G 0 3 F 7/033	2 H 0 2 5
C 0 8 F 222/40		C 0 8 F 222/40	4 J 1 0 0
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004	5 0 1
7/022	6 0 1	7/022	6 0 1
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 16 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-394226(P2001-394226)

(22) 出願日 平成13年12月26日 (2001. 12. 26)

(71) 出願人 591221097

富士フイルムアーチ株式会社

東京都渋谷区神宮前6丁目19番20号

(72) 発明者 高木 良博

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フ

イルムアーチ株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型感光性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 アルカリ性水溶液で現像でき、高感度であり、しかも、平坦性、高解像性、現像性、耐熱性、耐溶剤性、基板との密着性、透明性、絶縁性等の諸特性の優れたパターン状薄膜を容易に形成することができる感光性樹脂組成物、更には、上記諸特性と同時に低誘電特性の優れたパターン状薄膜を容易に形成することができる感光性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 少なくともN-(4-ヒドロキシフェニル)マレインイミドを50モル%含有する共重合体からなるアルカリ可溶性樹脂、1,2-ナフトキノンジアド基含有化合物、および架橋剤を少なくとも含有することを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも N-（4-ヒドロキシフェニル）マレインイミドを 50 モル％含有する共重合体からなるアルカリ可溶性樹脂、1,2-ナフトキノンジアジド基含有化合物、および架橋剤を少なくとも含有することを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 2】 1,2-ナフトキノンジアジド基含有化合物がシクロヘキサン誘導体であることを特徴とする請求項 1 に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 3】 架橋剤がメラミン系化合物であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 4】 架橋剤がエポキシ系化合物であることを特徴とする請求項 1～3 の何れか 1 項に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルカリ可溶性樹脂およびそれを含有する感光性樹脂組成物に関し、特にミクロなパターン構造を形成することのできる感光性樹脂組成物、さらに詳しくは、半導体集積回路（IC）、液晶ディスプレイ（LCD）用薄膜トランジスタ（TFT）回路等の回路製造用のマスクを作成するためのポジ型レジストとして、さらには液晶表示素子、集積回路素子、固体撮像素子等の層間絶縁膜や固体撮像素子等のマイクロレンズなどの永久膜形成材料としても好適なポジ型感光性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、液晶表示素子、集積回路素子、固体撮像素子等の電子部品の製造においては、その劣化や損傷を防止するための保護膜、素子表面を平坦化するための平坦化膜、電気的絶縁を保つための絶縁膜等が設けられている。また、薄膜トランジスタ（以下、「TFT」と記す。）型液晶表示素子や集積回路素子においては、層状に配置される配線の間を絶縁するために層間絶縁膜が用いられている。一般に、LCD 用 TFT、IC 等の電子部品の製造においては、サブミクロン以下の高解像度を有するとともに高感度を有するレジストが強く要望されている。

【0003】例えば、IC シリコンウェハのウェットエッチング方式で形成されるレジストパターンには、基板との密着性やエッチング液に侵されない耐薬品性が必要とされる。またイオンインプラ工程が加わる場合には、高温加熱に耐えうる耐熱性が要求される。さらに TFT の絶縁材料として用いるには、透明性も必要である。しかし、加熱処理を行うことにより変色するため、液晶カラーフィルターの保護膜やマイクロレンズ等の光学材料に使用することができないという欠点がある。

【0004】また、層間絶縁膜形成は、必要な工程数が多く、層間絶縁膜に要求される諸特性、即ち、平坦性、

高解像性、現像性、耐熱性、耐薬品性、基板との密着性、透明性、絶縁性等を良好に確保することが困難であり、これら諸特性をすべて満足する感光性樹脂組成物がなかった。又、層間絶縁膜については、デバイスの高密度化にともない、クロストークの発生を抑制するために低誘電性が要望されているが、従来の感光性樹脂組成物では、それら諸特性と低誘電性とを両立させる点で充分満足のいくものではなかった。

【0005】更に、特開平 6-242599 号公報及び特開平 6-321890 号公報には、4-（4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサノンフェノール系化合物とアルカリ可溶性樹脂からなる感放射線性樹脂組成物が開示されているが、耐熱性等パターン形成特性において充分満足のいくものではなかった。

【0006】一方、感光性樹脂組成物や感放射線性樹脂組成物の諸特性を改良するために、アルカリ可溶性樹脂やそれを含有した組成物に関しては、これまで数多くの提案がなされている。例えば、特開平 6-18702 号公報には、ヒドロキシスチレン類とスチレン類の共重合体からなるアルカリ可溶性ポリマー、1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルおよび分子内に少なくとも 2 個のエポキシ基を有する化合物を含有するレンズ用感光性樹脂組成物が開示されている。特開平 6-136239 号公報には、アルカリ可溶性樹脂、1,2-ナフトキノンジアジド化合物、エポキシ基を分子内に 2 個以上含有する化合物、メラミン類およびトリハロメチルトリアジン類またはオニウム塩類を含有するマイクロレンズ用感放射線性樹脂組成物が開示されている。特開平 10-307388 号公報には、アルカリ可溶性環状ポリオレフィン系樹脂、1,2-ナフトキノンジアジド化合物および架橋剤を含有する感放射線性樹脂組成物が開示されている。特開平 11-52560 号公報には、不飽和カルボン酸、エポキシ基含有ラジカル重合性化合物およびその他のオレフィン系不飽和化合物との共重合体からなるアルカリ可溶性樹脂と、1,2-ナフトキノンジアジド化合物と、窒素含有架橋剤とを含有する感放射線性樹脂組成物が開示されている。特開 2000-327877 号公報には、不飽和カルボン酸、エポキシ基含有（メタ）アクリレートおよびその他のオレフィン系不飽和化合物との共重合体と、1,2-ナフトキノンジアジド化合物とを含有するマイクロレンズ用感放射線性樹脂組成物が開示されている。

【0007】しかしながら、従来の樹脂組成物ではポジ型感光性樹脂組成物に要求される諸特性、即ち高感度で、平坦性、高解像性、現像性、耐熱性、耐薬品性、基板との密着性、透明性、絶縁性等において満足する組成物は得られなかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、アルカリ性水溶液で現像でき、高感度であり、しかも、平坦

性、高解像性、現像性、耐熱性、耐溶剤性、基板との密着性、透明性、絶縁性等の諸特性の優れたパターン状薄膜を容易に形成することができるアルカリ可溶性樹脂を含有する感光性樹脂組成物、更には、従来、上記諸特性と同時に実現することが困難であった低誘電特性の優れたパターン状薄膜を容易に形成することができる感光性樹脂組成物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、下記構成の感光性樹脂組成物が提供されて、本発明の上記目的が達成される。

【0010】(1) 少なくともN-(4-ヒドロキシフェニル)マレインイミドを50モル%含有する共重合体からなるアルカリ可溶性樹脂、1,2-ナフトキノンジアジド基含有化合物、および架橋剤を少なくとも含有することを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

【0011】(2) 1,2-ナフトキノンジアジド基含有化合物がシクロヘキサン誘導体であることを特徴とする上記(1)に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【0012】(3) 架橋剤がメラミン系化合物であることを特徴とする上記(1)または(2)に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【0013】(4) 架橋剤がエポキシ系化合物であることを特徴とする上記(1)～(3)の何れか1項に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明の感光性樹脂組成物について詳述する。まず該本発明の感光性樹脂組成物に配合される各成分について説明する。

【I】少なくともN-(4-ヒドロキシフェニル)マレインイミドを50モル%含有する共重合体からなるアルカリ可溶性樹脂(以下、「樹脂(A)」ともいう)

【0015】本発明の樹脂(A)と、少なくともN-(4-ヒドロキシフェニル)マレインイミドを50モル%、好ましくは60モル%以上、より好ましくは65モル%以上含有する樹脂であればよく、その他の共重合成分を構成単位として含有していてもよい。その他の共重合成分は特に限定されるものではないが、好ましい他の共重合成分としては、(1)スチレン系単量体、(2)(メタ)アクリル酸エステル類、(3)(メタ)アクリル酸系単量体、(4)他の不飽和カルボン酸等が挙げられる。尚、他の共重合成分は、単独で、または2種以上組合わせて用いてもよい。他の共重合成分としては、特に(1)スチレン系単量体及び/又は(2)(メタ)アクリル酸エステル類が好ましく、これらを共重合させた2元又は3元共重合体为本発明の樹脂(A)として特に好ましい。

【0016】(1)スチレン系単量体は、 α -、o-、m-又はp-位で置換されていてもよいスチレンであり、その置換基としては、アルキル基(好ましくは炭素

数1～4)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1～4)、ハロゲン(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、ハロアルキル基(ハロアルキル基中のアルキルは好ましくは炭素数1～3)、ニトロ基、シアノ基、アミド基、ヒドロキシ基等が挙げられる。具体的には、スチレン、 α -メチルスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-ビニルトルエン、p-メトキシスチレン、o-、m-又はp-ヒドロキシスチレン、等が挙げられる。特に好ましいスチレン系単量体は、スチレンである。

【0017】(2)(メタ)アクリル酸エステル類のエステルは、非環状(直鎖状又は分岐状)のアルキルエステル、脂環式アルキルエステル、アリアルエステル、アルケニルエステルのいずれであってもよい。非環状のアルキルエステルの好ましい炭素数は、1～5であり、脂環式のアルキルエステルの好ましい炭素数は、3～15であり、アリアルエステルの好ましい炭素数は、6～16であり、アルケニルエステルの好ましい炭素数は、2～4である。具体的には、(メタ)アクリル酸非環状アルキルエステルとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、i-プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、sec-ブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、ネオペンチル(メタ)アクリレート、イソアミルヘキシル(メタ)アクリレート、プロパギル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート等が挙げられる。(メタ)アクリル酸脂環式アルキルエステルとしては、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、2-メチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチル(メタ)アクリレート、イソボロニル(メタ)アクリレート、フリル(メタ)アクリレート、フルフリル(メタ)アクリレート等が挙げられる。(メタ)アクリル酸アリアルエステルとしては、フェニル(メタ)アクリレート、トリフェニルメチル(メタ)アクリレート、ナフチル(メタ)アクリレート、アントラセニル(メタ)アクリレート、アントラキノニル(メタ)アクリレート、ピペロニル(メタ)アクリレート、サルチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェネシル(メタ)アクリレート、クレシル(メタ)アクリレート、クミル(メタ)アクリレート等が挙げられる。(メタ)アクリル酸アルケニルエステルとしては、ビニル(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、ブテニル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0018】これらのエステルは、置換基を有していてもよく、置換基としては、ヒドロキシ基、ハロゲン、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、アミド基等が挙げられる。本発明において、(メタ)アクリル酸エステル類と

しては、特にメチル（メタ）アクリレート、*t*-ブチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレートが好ましい。

【0019】（3）（メタ）アクリル酸系単量体としては、アクリル酸及びメタクリル酸、並びに、これらの α 位がハロアルキル基（ハロアルキル基中のアルキルは好ましくは炭素数1～3）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～3）、ハロゲン（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ニトロ基、シアノ基で置換された置換体が挙げられる。

【0020】（4）他の不飽和カルボン酸としては、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、無水フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸、1,4-シクロヘキセンジカルボン酸等が挙げられる。

【0021】また、更には、上記した（1）～（4）の好ましい共重成分以外のその他の共重成分として、ビニルヒドロキノン、5-ビニルピロガロール、6-ビニルピロガロール、1-ビニルフロログリシノール等のポリヒドロキシビニルフェノール類；*o*-、*m*-、*p*-ビニル安息香酸またはこれらのアルキル、アルコキシ、ハロゲン、ニトロ、シアノ、アミド、エステル置換体；前記（4）の二価の不飽和カルボン酸のメチル、エチル、プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*ter*-ブチル、フェニル、*o*-、*m*-、*p*-トルイルハーフエステルまたはハーフアミド；ブタジエン、イソブレン、ネオブレン等のオレフィン類；メタクリル酸またはアクリル酸のアニリド、アミド、または*N,N*-ジメチル、*N,N*-ジエチル、*N,N*-ジプロピル、*N,N*-ジイソプロピル、アントラニルアミド、アクリロニトリル、アクロレイン、メタクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、弗化ビニル、弗化ビニリデン、*N*-ビニルピロリドン、ビニルピリジン、酢酸ビニル、*N*-フェニルマレインイミド、*N*-メタクリロイルフタルイミド、*N*-アクリロイルフタルイミド等を併用してもよい。本発明においてこの樹脂（A）は、質量平均分子量は、1,000～100,000のものが好ましく、より好ましくは、3,000～70,000である。質量平均分子量が低すぎると膜形成能に乏しく、現像時に膜べりが激しくなり、一方、高すぎると現像時間が長時間になり、基板に悪影響を及ぼすことがある。

【0022】本発明の感光性樹脂組成物中のこの樹脂（A）の配合量は、樹脂（A）、1,2-ナフトキノンジアジド基含有化合物、及び架橋剤の総和100質量部中、35～95重量部の範囲で配合するのが好ましく、より好ましくは45～85質量部である。配合量が低すぎると透明性や絶縁性、塗膜性が低下し、一方、配合量が多すぎると感度が低下し、硬化不良を起こすので好ましくない。本発明の感光性樹脂組成物は、上記アルカリ可溶性樹脂（A）と共に他のアルカリ可溶性樹脂を併用できる。この併用できる樹脂を樹脂（a）とも記す。樹

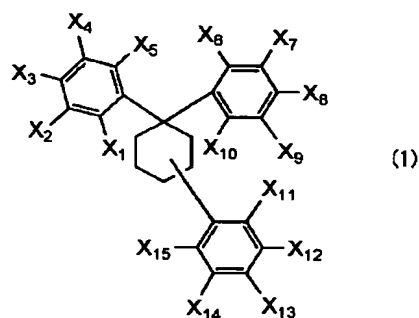
脂（a）としては、特開平10-307388号公報に記載されているアルカリ可溶性環状ポリオレフィン系樹脂、特開2000-327877号公報に記載されている不飽和カルボン酸、エポキシ基含有（メタ）アクリレートおよびその他のオレフィン系不飽和化合物との共重合体、特願2001-158981に記載されている重合性基を有するアクリル系樹脂、スチレンと（メタ）アクリル酸との共重合体、ベンジル（メタ）アクリレートと（メタ）アクリル酸との共重合体等が挙げられる。これらの併用可能な樹脂（a）は、酸価が30～180の範囲であるのが好ましい。また、分子量は1,000～100,000、より好ましくは3,000～70,000である。樹脂（a）は、樹脂（A）に対して、通常、0～50質量%、好ましくは0～30質量%用いられる。

【0023】〔II〕1,2-ナフトキノンジアジド基含有化合物

本発明の組成物に用いられる1,2-ナフトキノンジアジド基含有化合物としては、例えば下記一般式（1）で示されるような1,2-ナフトキノンジアジド基を含有するシクロヘキサン誘導体が挙げられる。

【0024】

【化1】



【0025】一般式（1）において、 $X_1 \sim X_{15}$ は同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、アルコキシ基または-O D で示される基（ここで D は水素原子もしくはキノンジアジド骨格を有する有機基である。）を示すが、但し、 $X_1 \sim X_{15}$ の少なくとも1つは-O D 基である。そして一般式（1）に複数個存在する D のうち少なくとも1個、好ましくは1～5個、さらに好ましくは2～5個はキノンジアジド骨格を有する有機基である。また、一般式（1）において、 $X_1 \sim X_5$ の少なくとも一つおよび $X_6 \sim X_{10}$ の少なくとも一つは-O D 基であることが好ましい。

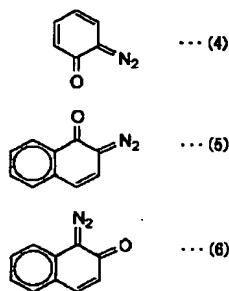
【0026】 $X_1 \sim X_{15}$ において、アルキル基としては炭素数1～4のものが好ましく、その例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基等を挙げることができる。また、アルコキシ基としては炭素数1～4のものが好ましく、その例としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-ブ

ロボキシ基、*n*-ブトキシ基等を挙げることができる。

【0027】-OD基のDにおけるキノンジアジド骨格とは、好ましくは下記一般式(4)、下記一般式(5)または一般式(6)で表される骨格である。

【0028】

【化2】



【0029】このようなキノンジアジド骨格を有する有機基としては、例えば1,2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホニル基、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニル基、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニル基、1,2-キノンジアジド-6-スルホニル基、2,1-ナフトキノンジアジド-4-スルホニル基、2,1-ナフトキノンジアジド-5-スルホニル基等が示される。そのうち、特に1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニル基および1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニル基が好ましい。

【0030】一般式(1)において、Dがすべて水素原子である場合に相当する化合物、即ち前記-ODで示される基が水酸基である場合に相当する化合物は一般式

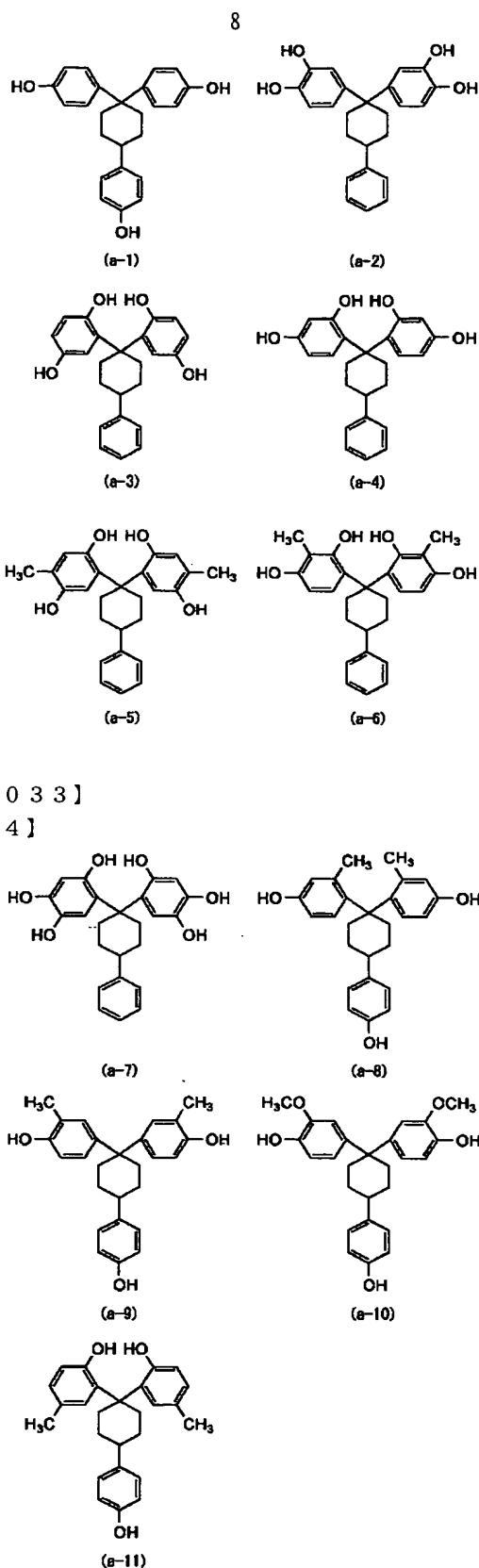
(1)で表わされる化合物の前駆体である〔以下、一般式(1)の前駆体を「化合物(a)」という〕。

【0031】化合物「(a)」の具体例としては、下記式(a-1)～(a-18)で表される化合物を挙げることができる。

【0032】

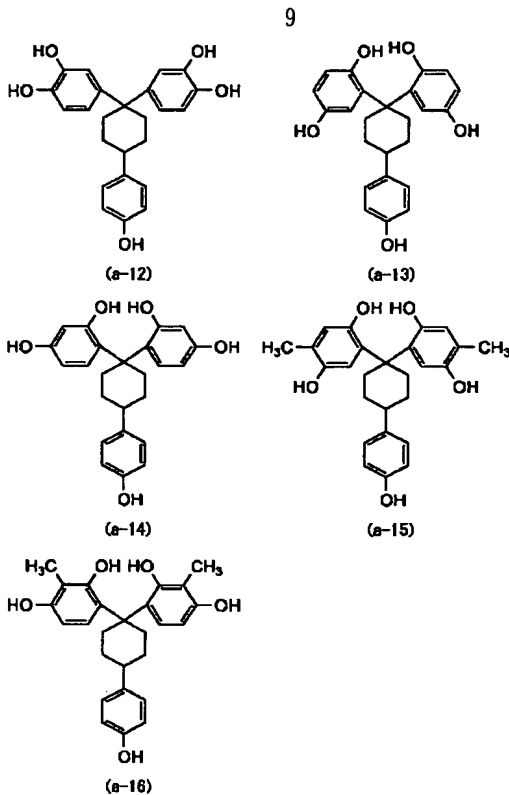
【化3】

*



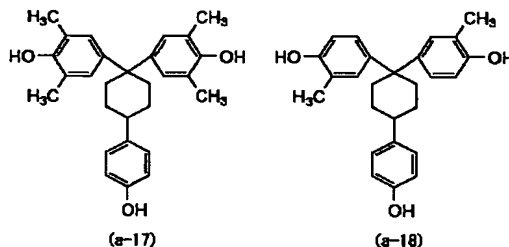
【0034】

【化5】



【0035】

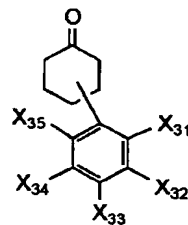
【化6】



【0036】上記化合物(a)は、例えばフェノール類と下記一般式で表わされるケトン化合物

【0037】

【化7】



【0038】(式中、 $X_{31} \sim X_{35}$ は同一または異なって、水素原子、アルキル基、好ましくは炭素数1~4のアルキル基、アルコキシ基、好ましくは炭素数1~4のアルコキシ基または水酸基を示す。)とを、酸性触媒の存在下で反応させることによって製造することができる。

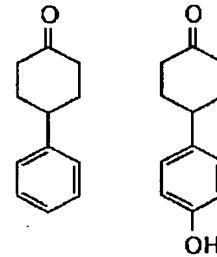
【0039】このフェノール類としては、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、

2,5-キシレノール、3,4-キシレノール、レゾルシノール、カテコール、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、フロログルシノール、ピロガロール、*p*-モノメトキシハイドロキノン、*m*-モノメトキシレゾルシノール、*o*-モノメトキシカテコール等が好ましい。

【0040】また、上記一般式で表わされるケトン化合物の具体例としては、下記に示す化合物を挙げることができる。

【0041】

【化8】



【0042】一般式(1)で表わされる化合物としては、前記の化合物(a)の1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、1,2-ナフトキノンジアジド-6-スルホン酸エステル、2,1-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,1-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、1,2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸エステル等の1,2-キノンジアジドスルホン酸エステルを挙げることができる。これらのうち好ましい化合物は、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等である。

【0043】一般式(1)で表わされる化合物は、例えば化合物(a)と1,2-キノンジアジドスルホン酸ハライドとを、塩基性触媒の存在下でエステル化させることにより得ることができる。この場合の化合物(a)と1,2-キノンジアジドスルホン酸ハライドとの反応割合は、化合物(a)のフェノール性水酸基1グラム当たり、1,2-キノンジアジドスルホン酸ハライドが0.2~1モルであるのが好ましく、特に好ましくは0.4~1モルである。

【0044】一般式(1)で表わされる化合物の平均エステル化率は、好ましくは30~100%である。平均エステル化率が30%未満であると、解像性が低下したり、パターン形状が悪くなったりする恐れがある。

【0045】その他、本発明で用いられる1,2-ナフトキノンジアジド基含有化合物としては、1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルも用いることができる。このエステルとしては、多価フェノールの水酸基のすべてまたは一部が1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸でエステル化された化合物を用いることがで

き、具体的に多価フェノールの水酸基の20～100%が1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸でエステル化された化合物を用いることができる。

【0046】1,2-ナフトキノンジアジド基含有化合物としては、たとえば、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2,4,6-トリヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,4,6-トリヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルなどのトリヒドロキシベンゾフェノンの1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2,3,4,3'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,3,4,3'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2,2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2,3,4,2'-テトラヒドロキシ-4'-メチルベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,3,4,2'-テトラヒドロキシ-4'-メチルベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2,3,4,4'-テトラヒドロキシ-3'-メトキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,3,4,4'-テトラヒドロキシ-3'-メトキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルなどのテトラヒドロキシベンゾフェノンの1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル、2,3,4,2',6'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,3,4,2',6'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルなどのペンタヒドロキシベンゾフェノンの1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル、2,4,6,3',4'5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,4,6,3',4'5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、3,4,5,3',4'5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、3,4,5,3',4'5'-

ヘキサヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルなどのヘキサヒドロキシベンゾフェノンの1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル、ビス(2,4'-ジヒドロキシフェニル)メタン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、ビス(2,4'-ジヒドロキシフェニル)メタン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、トリ(p-ヒドロキシフェニル)メタン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、トリ(p-ヒドロキシフェニル)メタン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、1,1,1-トリ(p-ヒドロキシフェニル)エタン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1,1,1-トリ(p-ヒドロキシフェニル)エタン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、ビス(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)メタン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、ビス(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)メタン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2,2-ビス(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)プロパン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,2-ビス(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)プロパン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、1,1,3-トリス(2,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1,1,3-トリス(2,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、4,4'-[1-[4-[1-[4-ヒドロキシフェニル]-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、4,4'-[1-[4-[1-[4-ヒドロキシフェニル]-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、ビス(2,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、ビス(2,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、3,3,3',3'-テトラメチル-1,1'-スピロインデン-5,6,7,5',6',7'-ヘキサノール-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、3,3,3',3'-テトラメチル-1,1'-スピロインデン-5,6,7,5',6',7'-ヘキサノール-1,2-

ーナフトキノンジアジドー5ー スルホン酸エステル、2, 2, 4ートリメチルー7, 2', 4'ートリヒドロキシフラバンー1, 2ー ナフトキノンジアジドー4ー スルホン酸エステル、2, 2, 4ートリメチルー7, 2', 4'ートリヒドロキシフラバンー1, 2ー ナフトキノンジアジドー5ー スルホン酸エステルなどの(ポリヒドロキシフェニル) アルカンの1, 2ー ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルが挙げられる。

【0047】またこれらの1, 2ー ナフトキノンジアジド基含有化合物は、単独で、または2種以上組合わせて用いることもできる。上記のような1, 2ー ナフトキノンジアジド基含有化合物は、たとえば1, 2ーナフトキノンジアジドスルホン酸のハロゲン化物を、塩基触媒の存在下で、対応する多価フェノール(多価ヒドロキシ化合物)でエステル化させることにより得られる。このようなエステル化反応には、ヒドロキシ化合物の水酸基1モルに対して、1, 2ーナフトキノンジアジドスルホン酸のハロゲン化物は通常1. 0~1. 2モルの量で用いられることが望ましい。

【0048】1, 2ー ナフトキノンジアジド基含有化合物は、本発明に係る感光性樹脂組成物中、樹脂(A) 100質量部に対して、通常、5~100質量部、好ましくは10~50質量部含んでいることが望ましい。5質量部未満であると、露光によって生成する酸量が少ないため、該組成物から形成される塗膜は露光部と未露光部との現像液に対する溶解度差が小さくなってパターンングが困難になることがあり、一方100質量部を超えると、短時間の光照射では1, 2ー ナフトキノンジアジド基含有化合物が十分に分解されず残存するため、感度が低下してしまうことがある。

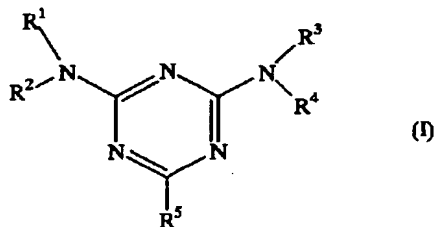
【0049】本発明に係る組成物に使用される1, 2ーナフトキノンジアジド基含有化合物としては、上記一般式(1)で示されるシクロヘキサン誘導体が特に好ましい。

【0050】〔III〕架橋剤

本発明に用いられる架橋剤は、前記樹脂(A)中の官能基と加熱により反応し、架橋結合する機能を有するものであれば、特に制限されるべきではないが、好ましくは、下記式(I)で表されるメラミン系化合物が挙げられる。

【0051】

【化9】



【0052】式(I)中、R⁵は、-NR⁵¹R⁵² {R⁵¹、R

⁵²は、各々水素又は-CH₂OR⁵³ (R⁵³は水素又は炭素数1~6のアルキル基またはシクロアルキル基を示す。)を示す。)又はフェニル基を示し、R¹, R², R³, R⁴は、各々水素又は-CH₂OR⁵³ (R⁵³は水素又は炭素数1~6のアルキル基またはシクロアルキル基を示す。)を示す。上記R⁵³のアルキル基またはシクロアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-アミル基、イソアミル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。

【0053】本発明に使用される式(I)で表される架橋剤の具体例としては、例えば、ヘキサメチロールメラミン(R¹, R², R³, R⁴, R⁵¹, R⁵²は、各々-CH₂OH)及びアルキル化ヘキサメチロールメラミン(R¹, R², R³, R⁴, R⁵¹, R⁵²は、各々-CH₂OR⁵³、かつR⁵³は好ましくは炭素数1~3)、部分メチロール化メラミン(R¹, R², R³, R⁴, R⁵¹, R⁵²から選択される1~5個は-CH₂OHでかつ非選択は水素)及びそのアルキル化体(好ましくはR⁵³は炭素数1~3)、テトラメチロールベンゾグアナミン(R¹, R², R³, R⁴は各々-CH₂OHで、R⁵はフェニル基)及びアルキル化テトラメチロールベンゾグアナミン(好ましくはR⁵³は炭素数1~3)、部分メチロール化ベンゾグアナミン(R¹, R², R³, R⁴から選択される1~3個は-CH₂OHでかつ非選択は水素)及びそのアルキル化体(好ましくはR⁵³は炭素数1~3)、あるいは上記化合物のオリゴマー(好ましくは、単量体2~5個)等を挙げることができる。

【0054】本発明で使用される他の架橋剤としては、エポキシ系化合物、フェノール系化合物、アゾ系化合物、イソシアネート系化合物等が挙げられ、中でもエポキシ系化合物が好ましい。例えば、エポキシ系硬化剤としては、分子中に平均して1個以上のエポキシ基をもつ化合物であり、例えば、n-ブチルグリシジルエーテル、2-エトキシヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル等のグリシジルエーテル、アジピン酸ジグリシジルエステル、o-フタル酸ジグリシジルエステル等のグリシジルエステル、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル(3, 4-エポキシシクロヘキサン)カルボキシレート、3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル(3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサン)カルボキシレート、ビス(3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、ジシクロペンタンジエンオキサイド、ビス(2, 3-エポキシシクロペンチル)エーテルなどの脂環式エポキシ等が挙げられる。

【0055】架橋剤は、樹脂(A)に対して2~50質量部の範囲で配合するのが好ましく、より好ましくは4~40質量部である。配合量が少なすぎると感度が低下し、現像不良を起こすことがあり、一方、配合量が多すぎると透明性、絶縁性や塗膜性が悪くなる場合がある。

【0056】〔IV〕その他添加剤

本発明のポジ型感光性樹脂組成物には上記成分の他に、硬化促進のために光重合開始剤を含有することができる。本発明で用いることのできる光重合開始剤としては、光ラジカル重合開始剤、光カチオン重合開始剤及び光アミン発生剤等が挙げられる。

【0057】光ラジカル重合開始剤としては、たとえば、ベンジル、ジアセチル等の α -ジケトン類、ベンゾイン等のアシロイン類、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のアシロインエーテル類、チオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、チオキサントン-4-スルホン酸等のチオキサントン類、ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン等のベンゾフェノン類、ミヒラケトン類、アセトフェノン、2-(4-トルエンスルホニルオキシ)-2-フェニルアセトフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、 α , α' -ジメトキシアセトキシベンゾフェノン、2,2'-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、p-メトキシアセトフェノン、2-メチル[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン等のアセトフェノン類、アントラキノン、1,4-ナフトキノン等のキノン類、フェナシルクロライド、トリハロメチルフェニルスルホン、トリス(トリハロメチル)-s-トリアジン等のハロゲン化合物、アシルホスフィンオキシド類、ジ-tert-ブチルパーオキシド等の過氧化物等が挙げられる。

【0058】また光ラジカル重合開始剤として、たとえばIRGACURE-184、同261、同369、同500、同651、同907(チバーガイギー社製)、Darocur-1173、同1116、同2959、同1664、同4043(メルクジャパン社製)、KAYACURE-DETX、同MBP、同DMBI、同EPA、同OA(日本化薬(株)製)、VICURE-10、同55(STAUFFER Co. LTD 製)、TRIGONAL P1(AKZO Co. LTD 製)、SANDORAY 1000(SANDOZ Co. LTD 製)、DEAP(APJOHN Co. LTD 製)、QUANTACURE-PDO、同ITX、同EPD(WARD BLEKINSOP Co. LTD 製)等の市販品を用いることもできる。

【0059】また光カチオン重合開始剤としては、ジアゾニウム塩類、トリフェニルスルホニウム塩類、メタロセン化合物類、ジアリールヨードニウム塩類、ニトロベンジルスルホナート類、 α -スルホニロキシケトン類、ジフェニルジスルホン類、イミジルスルホナート類が挙

げられる。光カチオン重合開始剤として、アデカウルトラセットPP-33、OPTMER SP-150、同170(旭電化工業(株)製)(ジアゾニウム塩)、OPTOMER SP-150、170(旭電化工業(株)製)(スルホニウム塩)、IRGACURE 261(チバーガイギー(株)製)(メタロセン化合物)等の市販品を用いることもできる。

【0060】光アミン発生剤としては、ニトロベンジカーバミレート類、イミノスルホナート類が挙げられる。これらの光重合開始剤は、露光条件(たとえば酸素雰囲気下であるか、無酸素雰囲気下であるか)等によって適宜選択され用いられる。またこれらの光重合開始剤は、2種以上組合わせて用いることもできる。

【0061】光重合開始剤は、本発明の感光性樹脂組成物の固形分100質量部に対して、好ましくは0~5質量部、より好ましくは0~2質量部の量で配合される。光重合開始剤の量が5質量部を超えると、本発明の感光性樹脂組成物から形成される塗膜表面から光重合開始剤がブリードアウトしたり、加熱処理が低下したりすることがある。

【0062】また、本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、光重合性単量体を含むことができこの量及び種類を選定することによりポジ像の物性を調整する手段に用いることができる。光重合性単量体は、露光により重合する成分である。具体的には、単官能性又は多官能性のメタクリレート又はアクリレート(以下、(メタ)アクリレートと記す。)が好ましく挙げられる。また、光重合性単量体はフッ素を含んでいてもよい。

【0063】単官能性(メタ)アクリレートとしては、たとえばアロニックスM-101、同M-111、同M-114(東亜合成化学工業(株)製)、KAYARA DTC-110S、同TC-120S(日本化薬(株)製)、V-158、V-2311(大阪有機化学工業(株)製)(市販品)等が挙げられる。

【0064】2官能性(メタ)アクリレートとしては、たとえばアロニックスM-210、同M-240、同M-6200(東亜合成化学工業(株)製)、KAYARA DDDDA、同HX-220、同R-604(日本化薬(株)製)、V260、V312、V335HP(大阪有機化学工業(株)製)(市販品)等が挙げられる。

【0065】3官能性以上の(メタ)アクリレートとしては、たとえばトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリスアクリロイルオキシエチルホスフェート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられ、具体的に、アロニックスM-309、同M-400、同M-405、同M-450、同M-7100、同M-8030、同M-8060(東亜合成化

学工業（株）製）、KAYARAD DPHA、同TMPTA、同DPCA-20、同-30、同-60、同-120（日本化薬（株）製）、V-295、同-300、同-360、同-GPT、同-3PA、同-400（大阪有機化学工業（株）製）、PPZ（出光石油化学（株）製）等の市販品が挙げられる。

【0066】これらのうち、アロニックスM-400、KAYARAD DPHA等の3官能性以上の多官能性（メタ）アクリレートが好ましく用いられる。これらの単量体は、2種以上組み合わせることもできる。

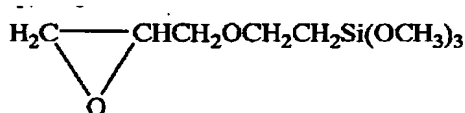
【0067】光重合性単量体は、アルカリ可溶性樹脂（A）100質量部に対して好ましくは0~10質量部、より好ましくは0~3質量部配合される。また本発明に係る感光性樹脂組成物は、シランカップリング剤を含むことにより基板との密着性を向上させることができる。シランカップリング剤としては、好ましくは、官能性シランカップリング剤などが挙げられる。官能性シランカップリング剤としては、下記のもの为例示されるが、中でもS3及びS4が好ましい。

S1. ビニルトリエトキシシラン： $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$

S2. ビニルトリス（β-メトキシエトキシ）シラン： $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$

S3. γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン：
【0068】

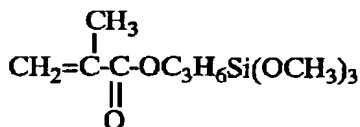
【化10】



【0069】S4. γ-メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン：

【0070】

【化11】



【0071】S5. γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン：

$\text{HSC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、

シランカップリング剤は、アルカリ可溶性樹脂（A）に対して、0.01~5質量部用いられることが好ましい。これらは2種以上用いることもできる。このようなシランカップリング剤は、感光性樹脂組成物中の全量を100質量部とするとき、2質量部以下好ましくは1質量部以下の量で含有していてもよい。

【0072】本発明の感光性樹脂組成物は、その硬化膜中にフッ素原子が含有されるように、好ましくは本発明*

*の感光性樹脂組成物の固形分中にフッ素原子を3質量%以上、より好ましくは5~30質量%含有させることにより、他の諸特性に加え低誘電特性の優れたパターン状薄膜をより容易に形成することができる。このような低誘電特性の優れたパターン状薄膜を与え得るフッ素原子源としてフッ素化合物が用いられる。本発明において用いられるフッ素化合物は、感光時や加熱時に樹脂（A）に含まれるカルボキシル基に結合されてもよいし、あるいは架橋剤に結合されてもよく、さらにはフッ素化合物同士で重合されてもよいし、これらと反応することなく感光性樹脂組成物の混合物として存在していてもよい。フッ素化合物の典型的な例は、下記（1）~（8）に示される含フッ素基が結合した化合物である。

【0073】（1） $\text{F}(\text{CF}_2)_n-$

（2） $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_{n-2}-$

（3） $\text{H}(\text{CF}_2)_n-$

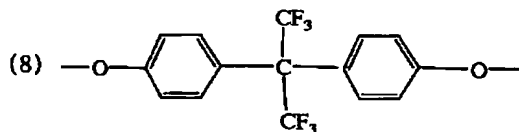
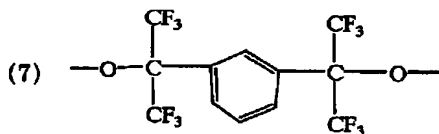
（4） $\text{CF}_3\text{CHF}(\text{CF}_2)-$

（5） $(\text{CF}_3)_2\text{CH}-$

（6） $-(\text{CF}_2\text{CClF})-$

【0074】

【化12】



【0075】ここで、nは通常、1~10、好ましくは5~8である。また、式（7）及び（8）において、ベンゼン環の水素は、フッ素その他の置換基で置換されていてもよいし、ベンゼン環は脂環式化されてもよい。

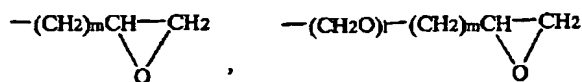
【0076】フッ素化合物として、アルコール類、カルボン酸類、エポキシ化合物類、オレフィン類、ハロゲン化合物、アクリレート類、メタクリレート類、エステル類、エーテル類、アミン類等を挙げることができる。なかでも、エポキシ化合物類、アクリレート類、メタクリレート類、アミン類が好ましい。

【0077】これらフッ素原子を含有するエポキシ化合物類、アクリレート類、メタクリレート類、アミン類の具体例として、下記表1に示される基と上記（1）~（8）に示される含フッ素基とが結合した化合物を挙げることができる。

【0078】

【表1】

エポキシ化合物類



$$m=1-3, l=1-3$$

メタクリレート類



アクリレート類



アミン類

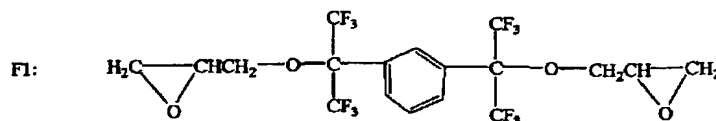


【0079】上記表1の枠のなかに、例えばエポキシ化合物類としてエポキシを含む基が記載されているが、そのエポキシ化合物類とは、その基と上記(1)～(8)に記載されている含フッ素基等とが結合して形成される種々のエポキシ化合物を意味する。その他の化合物類についても同様である。フッ素化合物としては、中でもエポキシ化合物類及びアミン類が好ましく、特に上記

* (7) 及び (8) などの芳香族系の含フッ素基を有したフッ素化芳香族エポキシ化合物、上記(1)などの脂肪族の含フッ素基を有したフッ化脂肪族化合物が好ましい。フッ素化芳香族エポキシ化合物の好ましい例としては、

【0080】

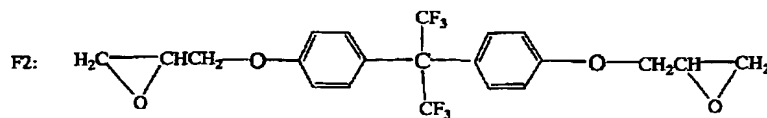
【化13】



【0081】2, 2'-[1, 3-フェニレンビス[[2, 2, 2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチリデン]オキシメチレン]]ビス-オキシラン ※

※【0082】

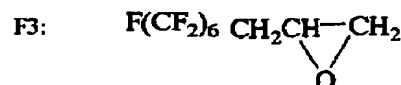
【化14】



【0083】2, 2'-ビス[4-(2, 3-エポキシプロポキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパンが挙げられ、フッ化脂肪族化合物の好ましい例としては、下記の化合物が挙げられる。

【0084】

【化15】



【0085】本発明の感光性樹脂組成物は、樹脂

(A)、1, 2-ナフトキノンジアジド基含有化合物及び架橋剤、他に必要に応じて光重合開始剤、シランカッ

50 プリング剤、フッ素化合物等を溶媒に溶解して調製され

る。

【0086】本発明の感光性樹脂組成物を溶解するための溶媒としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、2-メトキシブチルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、4-メトキシブチルアセテート、2-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-エチル-3-メトキシブチルアセテート、2-エトキシブチルアセテート、4-エトキシブチルアセテート、4-プロポキシブチルアセテート、2-メトキシペンチルアセテート、3-メトキシペンチルアセテート、4-メトキシペンチルアセテート、2-メチル-3-メトキシペンチルアセテート、3-メチル-3-メトキシペンチルアセテート、3-メチル-4-メトキシペンチルアセテート、4-メチル-4-メトキシペンチルアセテート、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルシソブチルケトン、エチルイソブチルケトン、テトラヒドロフラン、シクロヘキサノン、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸イソプロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチル、メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-プロポキシブ

ロピオネート、プロピル-3-メトキシプロピオネート、イソプロピル-3-メトキシプロピオネート、エトキシ酢酸エチル、オキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、炭酸メチル、炭酸エチル、炭酸プロピル、炭酸ブチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、ビルビン酸ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ベンジルメチルエーテル、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ-ブチロラクトン、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサノン、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン等を挙げることができる。

【0087】また本発明では、感光性樹脂組成物の塗布性の向上たとえばストリーション（塗布すじあと）の防止、また塗膜の現像性を向上させるために界面活性剤を配合することもできる。界面活性剤としては、たとえば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルなどのポリオキシエチレンアリールエーテル類、ポリオキシエチレンジラウレート、ポリオキシエチレンジステアレートなどのポリオキシエチレンジアルキルエステル類などのノニオン系界面活性剤、エフトップEF301、同303、同352（新秋田化成（株）製）、メガファックF171、同F172、同F173、同F177（大日本インキ化学工業（株）製）、フロラードFC-430、同FC-431（住友スリーエム（株）製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-102、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC-106（旭硝子（株）製）などの名称で市販されているフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）、（メタ）アクリル酸系共重合体ポリフロンNo. 57、95（共栄社油脂化学工業（株）製）などが挙げられる。

【0088】これらは2種以上用いることもできる。このような界面活性剤は、感光性樹脂組成物中の全量を100質量部とすると、2質量部以下好ましくは1質量部以下の量で含有していてもよい。

【0089】また、感光性樹脂組成物の耐熱性、基板との密着性を向上させるために、分子内に少なくとも2個のエポキシ基を有する化合物を含んでいてもよい。このようなエポキシ基含有化合物としては、たとえば、エピコート1001、同1002、同1003、同100

4、同1007、同1009、同1010、同828
 (商品名; 油化シェルエポキシ(株)製)などのビスフェノールA型エポキシ樹脂、エピコート807(商品名; ジャパンエポキシレジン社製)などのビスフェノールF型エポキシ樹脂、エピコート152、同154(商品名; ジャパンエポキシレジン社製)、EPPN201、同202(商品名; 日本化薬(株)製)などのフェノールノボラック型エポキシ樹脂、EOCN102、同103S、同104S、1020、1025、1027(商品名; 日本化薬(株)製)、エピコート180S75(商品名; ジャパンエポキシレジン社製)などのクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、CY-175、同177、同179、アルダライトCY-182、同192、184(商品名; チバーガイギー(株)製)、ERL-4234、4299、4221、4206(商品名; U. C. C社製)、ショードイン509(商品名; 昭和電工(株)製)、エピクロン200、同400(商品名; 大日本インキ(株)製)、エピコート871、同872(商品名; ジャパンエポキシレジン社製)、ED-5661、同5662(商品名; セラニーズコーティング(株)製)などの環状脂肪族エポキシ樹脂、エポライト100MF(共栄社油脂化学工業(株)製)、エピオールTMP(日本油脂(株)製)などの脂肪族ポリグリシジルエーテルなどが挙げられる。

【0090】これらのうちでも、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂肪族ポリグリシジルエーテルなどが好ましく用いられる。

【0091】上記のようなエポキシ基含有化合物の分子量は特に限定されることはなく、高分子量であってもよく、またビスフェノールA(またはF)のグリシジルエーテルなどのような低分子量であってもよい。

【0092】任意成分としてのエポキシ基含有化合物は、樹脂(A)100質量部に対して、5~50質量部の量で必要に応じて用いられる。更に、本発明の感光性樹脂組成物においては、必要に応じて、帯電防止剤、保存安定剤、ハレーション防止剤、消泡剤、顔料等を添加することもできる。

【0093】本発明の感光性樹脂組成物を用いることにより、例えば次のようにしてパターンを形成することができる。まず、各成分を、例えばその固形分の濃度が5~60質量%となるように溶媒に溶解して、これを孔径0.2~10 μ m程度のフィルターで濾過することにより本発明の感光性樹脂組成物溶液を調製する。そして、この本発明の感光性樹脂組成物溶液をシリコンウェハー等の基板の表面に塗布し、プリベークを行うことにより溶剤を除去して感光性樹脂組成物の塗膜を形成する。次いで、形成された塗膜に対して光照射処理などの放射線照射処理(第1露光)を行った後、現像処理を行って放

射線照射部分を除去することによりポジパターンが形成される。また現像により得られたパターンの耐溶剤性、膜強度、耐熱性等の諸特性を向上させるため、更に露光(第2露光)してもよく、さらに露光の効果を高めるため、露光前、露光中あるいは露光後のいずれかで、パターンを加熱してもよい。この加熱処理は、好ましくは、露光後に施されることが好ましく、また、第2露光の光量が、第1露光の2~15倍であることが好ましい。本発明の方法では、第2露光量は、第1露光の露光量を20~150mJ/cm²としてその2~15倍とすることが好ましい。また、加熱処理は、100~220℃、3~60分が好ましい。

【0094】本発明の感光性樹脂組成物溶液を基板に塗布する方法としては、回転塗布法、流し塗布法、ロール塗布法等の各種の方法を採用することができる。プリベークの条件は、例えば加熱温度が50~150℃、加熱時間が30秒間~600秒間である。放射線照射処理に使用される放射線としては、超高圧水銀燈等からの紫外線で、波長365nmのi線、波長405nmのh線、436nmのg線、波長248nmのKrFエキシマレーザー、波長193nmのArFエキシマレーザー等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線あるいは電子線等の荷電粒子線が挙げられる。

【0095】現像処理に用いられる現像液としては、好ましくは、例えば、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、硅酸ナトリウム、メタ硅酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノナン等が溶解されてなるアルカリ水溶液が挙げられる。また、このアルカリ水溶液等に、水溶性有機溶媒、例えばメタノール、エタノール等のアルコール類や、界面活性剤が適量添加されてなるものを使用することもできる。現像処理時間は、例えば10~300秒間であり、現像方法としては、液盛り法、ディッピング法、揺動浸漬法等を利用することができる。アルカリ現像後、流水洗浄によるリンス処理を行うが、リンス処理としては、超高圧マイクロジェットで水洗することが好ましい。

【0096】超高圧マイクロジェットは、高圧噴射装置から水が噴射される。超高圧マイクロジェットの印加圧力は、通常、20~350kgf/cm²(2.9~34.3MPa)、好ましくは30~250kgf/cm²(4.9~24.5MPa)のものを指す。該印加圧力は、ノズルの形状によって選定され、本発明では、猫目型ノズル(断面が凹レンズ状)が好ましい。超高圧マ

マイクロジェットの噴射角は、水洗作用に大きな影響を及ぼす。感光性樹脂組成物の面に対して垂直である場合が、もっとも水洗作用は強い。一方、非感光部の組成物の除去は、単に水洗作用が強いだけでは不十分で、機械的な水の衝撃によって不要の組成物を基板から除去しなければならないが、そのためには噴射方向は基板に対して垂直方向が最も良いが、またその垂直方向と基板への噴射方向とのなす角度が、 $\pm 0 \sim 20$ 度ほどとして基板の進行方向に対して前または後ろに噴射してもよい。

【0097】また、本発明の経済的な実施形態として連続水洗を採用するのが実際的であるが、その場合に感光性樹脂組成物層の幅方向に水が均等に行きわたるように、扇型のひろがりをもって噴射する噴射ノズルを単独または扇のひろがり方向に複数配列し、その扇面状の噴射の方向に対して直角方向に感光性樹脂組成物を定速移動しながら水の噴射部分を通過する方法をとって連続水洗処理を行うことが好ましい。

【0098】この方法では、非露光部層の深部でも効果的に除去されるので、層厚の大きな一般には除去しにくい組成物にも使用することも可能であり、プロファイルの良好なパターンを形成させることができる。

【0099】上記の噴射圧、衝撃角度、水流ひろがり形状などを満たすための機能を有して特に好ましく使用できる高圧噴射装置は、超高压ジェット精密洗浄システム AF シリーズ（旭サナック（株））が挙げられる。中でも相対的に高圧な噴射用には AF 5400 S が、相対的に低圧な噴射用には AF 2800 II が、適している。しかしながら、上記の噴射印加圧、衝撃角度及び水流ひろがり形状等を有する装置であれば、この機種に限定されず、本発明のパターン形成方法における現像後の水洗手段に適用できる。

【0100】この方法では、超高压マイクロジェットの効果が強力にかつ深部に及ぶので、水による水洗で非パターン部が実質的に除去される。

【0101】パターン化されている樹脂組成物は、上記水洗処理の後、例えば圧縮空気や圧縮窒素で風乾し、前記第 2 露光、加熱処理を行い硬化したパターン状薄膜が基板の上に形成される。こうして得られるパターン状薄膜は、高解像度、平坦性、高解像性、現像性、耐熱性、耐薬品性、基板との密着性、透明性、絶縁性等の物性に優れる。また、感光性樹脂組成物において、フッ素化合物を更に含むものは、上記特性に加えてその比誘電率は 3 以下、好ましくは 2.8 以下と低いものである。したがって、本発明の感光性樹脂組成物は電子部品の保護膜、平坦化膜、層間絶縁膜等に有用であり、特に液晶表示素子、集積回路素子及び固体撮像素子の層間絶縁膜、固体撮像素子等のマイクロレンズに有用である。

【0102】

【実施例】以下、本発明の感光性樹脂組成物を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれらに限定されるもの

ではない。

【0103】実施例 1

N-（4-ヒドロキシフェニル）マレイミド、スチレン及び t-ブチルメタクリレートからなる 3 元共重合体（共重合比 70 : 20 : 10 ; 質量平均分子量約 1.5 万）60 質量部、本発明の上記感光剤 a-1（2S : 3 個の水酸基のうち 2 個が置換）15 質量部、ヘキサメトキシメチロールメラミン 22 質量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 200 質量部を混合して攪拌溶解して、感光性樹脂組成物を調製した。

【0104】これを、ガラス基板（コーニング 7059）上に膜厚が、 $3 \mu\text{m}$ となる様、スピン塗布した後、ホットプレート上で、 100°C 、2 分間乾燥させ、 $4 \mu\text{m}$ 角のパターンのマスクを通して、超高压水銀灯を用いて $100 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ の露光量で露光を行い、富士フイルムアーチ（株）製現像液、商品名 CD 2000 を $2/3$ に希釈した現像液にて、 25°C で 60 秒間現像し、水洗、乾燥して、微細パターンを得た。その後、基板全体を $200 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ の露光量で第 2 露光し、 200°C で 2 分間加熱処理して硬化させた。

【0105】得られたパターン状加熱硬化膜の特性を下記方法で評価した。

【0106】（1）比誘電率の測定：上記で得られた加熱硬化膜の比誘電率を、室温、1 MHz の条件で誘電率測定装置（ヒューレットパッカード社製）を用いて測定した。比誘電率は、3.1 であった。

【0107】（2）耐熱性の評価

上記の加熱硬化膜の膜厚を測定した後、更に 220°C のオープン内で 60 分間加熱した。そして、加熱処理後の膜厚を測定した。加熱による膜厚の変化はほとんどなかった。

【0108】（3）耐溶剤性の評価

上記の加熱硬化膜を、室温で NMP（N-メチル-2-ピロリドン）溶液に 10 分間浸漬し、水洗、乾燥後膜厚を測定した。浸漬による膜厚変化はほとんどなかった。

【0109】（4）剥離耐性の評価

上記の加熱硬化膜を、 80°C のジメチルスルフォキシドとジエタノールアミンの混合液（8 : 2）に 15 分間浸漬し、水洗、乾燥した。膜の剥離もなく、膜厚変化もなかった。

【0110】（5）透明性の測定

上記の加熱硬化膜をダブルビーム型分光光度計を用いて、波長 $380 \sim 700 \text{ nm}$ で測定し、透過率を求めた。膜は透明で長波長の吸収はほとんどなく、短波長でも 400 nm の透過率も 95% であった。

【0111】（6）パターン形状の評価

上記の加熱硬化膜を、走査型電子顕微鏡（SEM）にて断面を評価した結果、加熱によっても熱フローして丸みを帯びた形状になることなく、矩形形状を維持したまま硬化していた。

【0112】比較例1

実施例1において、本発明の共重成分であるN-(4-ヒドロキシフェニル)マレイミドの代わりに、ヒドロキシスチレンを用いて作製した共重合体(共重合比 70:20:10; 質量平均分子量 約1.5万)を使用した他は実施例1と同様に感光性樹脂組成物を調製した。得られた樹脂組成物に関して、実施例1と同様にマスクを通して、露光、現像を行ったが、アルカリ現像液への溶解性が高いためか、残膜率が低くてパターン膜厚が薄く、良好なパターンが得られなかった。また、第2露光後の加熱処理(200℃、2分)で、現像後の矩形形状が熱フローして崩れ、線幅が広がり丸みのある形状になった。即ち、比較例1で使用した樹脂は、実施例1の本発明の樹脂に比べて、熱変形しやすいものであった。

【0113】実施例2

実施例1において、感光剤として使用したa-1を、a-9に変更した他は、実施例1と同様に感光性樹脂組成物を調製した。

【0114】実施例3

実施例1において、感光剤として使用したa-1を、a-17に変更した他は、実施例1と同様に感光性樹脂組成物を調製した。

【0115】実施例4

実施例1において、感光剤として使用したa-1を、a-18に変更した他は、実施例1と同様に感光性樹脂組成物を調製した。

【0116】実施例5

実施例1において、感光剤として使用したa-1を、a-8に変更した他は、実施例1と同様に感光性樹脂組成物を調製した。

【0117】実施例6

実施例1において、感光剤として使用したa-1を、4,4'-[1-[4-[1-[4-ヒドロキシフェニル]-

*1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルに変更した他は、実施例1と同様に感光性樹脂組成物を調製した。

【0118】上記実施例2~6の感光性樹脂組成物を実施例1と同様に処理して得られたパターン状加熱硬化膜の特性を上記方法で評価したところ、比誘電率、耐熱性、耐溶剤性、透明性及び耐熱変色性について、実施例1とほぼ同様であった。また、パターン形状については、実施例6のみ第2露光後の加熱でやや丸みが出て形状が変化したが、実用的には問題ないレベルであった。その他の実施例2~5については実施例1と同様、パターン形状は殆ど変化しなかった。

【0119】比較例2

実施例1で使用したN-(4-ヒドロキシフェニル)マレイミド、スチレン及びt-ブチルメタクリレートからなる3元共重合体の共重合比を、45:30:25に変更した共重合体(質量平均分子量 約1.5万)を使用した以外は、実施例1と同様に感光性樹脂組成物を調製し、実施例1と同様に評価した。実施例1と比べて、現像残膜率が低く、パターンがかけたりして、パターン形成性が劣るものであった。

【0120】

【発明の効果】本発明の感光性樹脂組成物は、アルカリ性水溶液で現像でき、高解像度、高感度であり、しかも耐熱性、耐溶剤性、剥離耐性、透明性等の諸特性とともに、従来これらの特性と同時に実現することが困難であった低誘電特性の優れたパターン状薄膜を容易に形成することができる。従って、本発明の感光性樹脂組成物は、半導体集積回路、液晶ディスプレイ用薄膜、トランジスタ回路等の回路製造用のマスクを作成するためのポジ型レジストとして、さらには層間絶縁膜、カラーフィルタ用保護膜、マイクロレンズ等の永久膜形成材料としても好適に使用することができる。

【手続補正書】

【提出日】平成14年5月8日(2002.5.8)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項1】 N-(4-ヒドロキシフェニル)マレイニミドを少なくとも50モル%含有する共重合体からなるアルカリ可溶性樹脂、1,2-ナフトキノンジアジド基含有化合物、および架橋剤を少なくとも含有することを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

40 【補正内容】

【0010】(1) N-(4-ヒドロキシフェニル)マレイニミドを少なくとも50モル%含有する共重合体からなるアルカリ可溶性樹脂、1,2-ナフトキノンジアジド基含有化合物、および架橋剤を少なくとも含有することを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

50 【補正内容】

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明の感光性樹脂組成物について詳述する。まず該本発明の感光性樹脂組成物に配合される各成分について説明する。

【I】N-(4-ヒドロキシフェニル)マレインイミドを少なくとも50モル%含有する共重合体からなるアルカリ可溶性樹脂(以下、「樹脂(A)」ともいう)

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】本発明の樹脂(A)は、N-(4-ヒドロキシフェニル)マレインイミドを少なくとも50モル

%、好ましくは60モル%以上、より好ましくは65モル%以上含有する樹脂であればよく、その他の共重合成分を構成単位として含有していてもよい。その他の共重合成分は特に限定されるものではないが、好ましい他の共重合成分としては、(1)スチレン系単量体、(2)(メタ)アクリル酸エステル類、(3)(メタ)アクリル酸系単量体、(4)他の不飽和カルボン酸等が挙げられる。尚、他の共重合成分は、単独で、または2種以上組合わせて用いてもよい。他の共重合成分としては、特に(1)スチレン系単量体及び/又は(2)(メタ)アクリル酸エステル類が好ましく、これらを共重合させた2元又は3元共重合体为本発明の樹脂(A)として特に好ましい。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA02 AA04 AA06 AA10 AA14
AA20 AB08 AB16 AB17 AD03
BE01 CB13 CB14 CB16 CB41
CB45 CB52 CC20 FA03 FA17
FA29
4J100 AB02Q AB04Q AB07Q AJ02Q
AJ03Q AJ08Q AJ09Q AK31Q
AK32Q AL03Q AL08Q AL10Q
AL11Q AL75Q AM49P AR05Q
BA03P BA03Q BA04Q BA05Q
BA06Q BA16Q BA29Q BA35Q
BA40Q BA41Q BB01Q BB03Q
BB05Q BB07Q BC04Q BC07Q
BC09Q BC43Q BC48Q BC49Q
BC53Q DA39 JA38